(11)Publication number:

2000-164989

(43) Date of publication of application: 16.06.2000

(51)Int.CI.

H01S 5/323 H01L 21/205 H01L 33/00

(21)Application number: 10-336356

(71)Applicant: SONY CORP

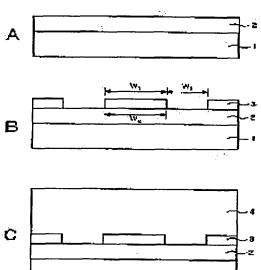
(22)Date of filing: 26.11.1998 (72)Inventor: HINO TOMOKIMI

ASANO TAKEHARU ASAZUMA YASUNORI

(54) METHOD OF GROWING NITRIDE-BASED III-V COMPOUND SEMICONDUCTOR AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of growing nitride-based III-V compound semiconductor that has high quality by preventing voids when it is grown by using a growing mask, and that can be used to manufacture a highly reliable semiconductor device with high design flexibility when used to manufacture a semiconductor device or a substrate used therefor, and provide a semiconductor device that can achieve high reliability and design flexibility even when it contains a nitride-based III-V compound semiconductor layer selectively grown by using a growing mask. SOLUTION: An SiO2 film 3 having a stripe shape as a growing mask is formed on a GaN layer 2 grown on a cface sapphire substrate 1. The width of the upper end of c the SiO2 film 3 is made 4.8 µm or less. With the SiO2 layer 3 formed on the GaN layer 2, a GaN layer 4 is selectively grown on the GaN layer 2. If a GaN semiconductor laser is manufactured, a semiconductor layer for forming a laser structure is grown on the GaN layer 4.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against miner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号 特開2000-164989 (P2000-164989A)

(43)公開日 平成12年6月16日(2000.6.16)

(51) Int.Cl."	識別記号	FI			テーマコード(参考)
H 0 1 S 5/323		H01S	3/18	673	5F041
H01L 21/205		HOIL	21/205		5 F O 4 5
33/00		;	33/00	С	5 F 0 7 3
		審査請求	永酷 未 第	請求項の数16	OL (全 13 頁)
(21)出願番号	特願平10-336356	(71)出顧人	(71) 出願人 000002185		
			ソニー株	式会社	
(22) 出願日	平成10年11月26日(1998.11.26)		東京都品	川区北島川6丁	月7番35号
		(72) 発明者	日野 智	公	
		i.	東京都品川区北昌川6		目7番35号 ソニ
			一株式会社内		
		(72)発明者	浅野 竹	春	
			東京都品川区北晶川6丁目7月 一株式会社内		目7番35号 ソニ
		(74)代理人	100082762		
			弁理上: ;	杉浦 正知	

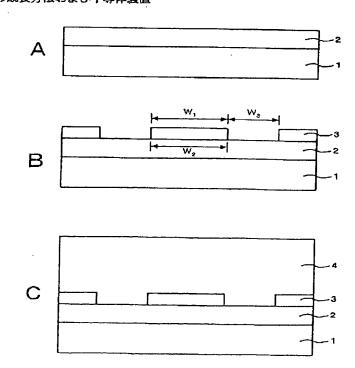
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 室化物系 I I I - V族化合物半導体の成長方法および半導体装置

(57)【要約】

【課題】 窒化物系III-V族化合物半導体を成長マスクを用いて選択成長させる場合に、空洞の発生を抑制しつつ高品質の窒化物系III-V族化合物半導体を成長させることができ、半導体装置または半導体装置製造用基板の製造に適用した場合に、信頼性が高く、設計の自由度の高い半導体装置を製造することができる窒化物系III-V族化合物半導体の成長方法および成長マスクを用いて選択成長させた窒化物系III-V族化合物半導体層を有する場合であっても、高い信頼性および高い設計の自由度を実現することができる半導体装置を提供する。

【解決手段】 c面サファイア基板1上に成長させたGaN層2上に、成長マスクとしてストライプ形状を有するSiOi膜3を形成する。SiOi膜3の上端の幅は4.8μm以下とする。GaN層2上にSiOi膜3を形成した状態でGaN層2上にGaN層4を選択成長させる。GaN系半導体レーザを製造する場合は、GaN層4上にレーザ構造を形成する半導体層を成長させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に成長マスクを形成した状態で上記基板上に窒化物系III-V族化合物半導体を成長させるようにした窒化物系III-V族化合物半導体の成長方法において、

上記成長マスクの上端の幅を4.8 μ m以下にしたことを特徴とする窒化物系II-V族化合物半導体の成長方法。

【請求項2】 上記成長マスクは、上端の幅が下端の幅より小さいことを特徴とする請求項1記載の窒化物系II-V族化合物半導体の成長方法。

【請求項3】 上記成長マスクの上端の幅を W_1 、下端の幅を W_2 としたとき、上記成長マスクの下端の幅に対する上端の幅の比 W_1 / W_2 が $0 \le W_1$ / $W_2 \le 0$. 8 であることを特徴とする請求項2記載の窒化物系III - V族化合物半導体の成長方法。

【請求項4】 上記成長マスクの上端の幅を W_1 、下端の幅を W_2 としたとき、上記成長マスクの下端の幅に対する上端の幅の比 W_1 / W_2 が $0 \le W_1$ / $W_2 \le 0$.5 であることを特徴とする請求項2記載の窒化物系III-V族化合物半導体の成長方法。

【請求項5】 上記成長マスクは、上端の幅が下端の幅より大きいことを特徴とする請求項1記載の窒化物系III-V族化合物半導体の成長方法。

【請求項 6 】 上記成長マスクの上端の幅を W_1 、下端の幅を W_2 としたとき、上記成長マスクの下端の幅に対する上端の幅の比 W_1 / W_2 が W_1 / W_2 > 1 (ただし W_2 > 0) であることを特徴とする請求項 5 記載の窒化物系 III-V族化合物半導体の成長方法。

【請求項7】 上記成長マスクの下端の幅を1μm以上としたことを特徴とする請求項5記載の窒化物系III - V族化合物半導体の成長方法。

【請求項8】 上記成長マスクはストライプ形状を有することを特徴とする請求項1記載の窒化物系III-V 族化合物半導体の成長方法。

【請求項9】 基板上に成長マスクを形成した状態で上記基板上に成長させた窒化物系III-V族化合物半導体層を有する半導体装置において、上記成長マスクの上端の幅が4.8μm以下であることを特徴とする半導体装置。

【請求項10】 上記成長マスクは、上端の幅が下端の幅より小さいことを特徴とする請求項9記載の半導体装置。

【請求項11】 上記成長マスクの上端の幅を W_1 、下端の幅を W_2 としたとき、上記成長マスクの下端の幅に対する上端の幅の比 W_1 / W_2 が0 \leq W_1 / W_2 \leq 0.8であることを特徴とする請求項10記載の半導体装置。

【請求項12】 上記成長マスクの上端の幅を W_1 、下端の幅を W_2 としたとき、上記成長マスクの下端の幅に

対する上端の幅の比 W_1/W_2 が $0 \le W_1/W_2 \le 0$. 5 であることを特徴とする請求項10 記載の半導体装置。

【請求項13】 上記成長マスクは、上端の幅が下端の幅より大きいことを特徴とする請求項9記載の半導体装置。

【請求項14】 上記成長マスクの上端の幅を W_1 、下端の幅を W_2 としたとき、上記成長マスクの下端の幅に対する上端の幅の比 W_1 / W_2 が W_1 / W_2 >1 (たたし W_2 >0) であることを特徴とする請求項13記載の半導体装置。

【請求項15】 上記成長マスクの下端の幅が1μm以上であることを特徴とする請求項13記載の半導体装置。

【請求項16】 上記成長マスクはストライプ形状を有することを特徴とする請求項9記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】この発明は、窒化物系 I I I - V族化合物半導体の成長方法および半導体装置に関し、特に、窒化物系 I I I - V族化合物半導体を用いた半導体レーザや発光ダイオードあるいは電子走行素子、または、これらの窒化物系 I I I - V族化合物半導体を用いた半導体装置の製造に用いる半導体装置製造用基板に適用して好適なものである。

[0002]

【従来の技術】A1GaInNなど窒化物系III-V 族化合物半導体(以下、GaN系半導体とも言う)は、 可視領域から紫外領域までの発光を得ることができるこ とから、半導体レーザや発光ダイオードのような半導体 発光素子を構成する材料として注目されている。また、 このGaN系半導体は、飽和電子速度および破壊電圧が 大きいことから、電子走行素子を構成する材料としても 注目されている。

【0003】ところで、一般に、半導体装置の性能の向 上および性能の保持を図る上では、この半導体装置を構 成する半導体層の結晶性が非常に重要である。例えば、 従来のGaAs系半導体を用いた光素子では、半導体層 の積層欠陥密度は10°cm-2以下である。これに対 し、GaN系半導体は、格子整合性の良い適当な基板が なく、主にサファイアなどの格子定数の異なる基板上に 成長される。このため、GaN系半導体を用いた半導体 装置では、基板と半導体層との格子不整合が非常に大き く、このことが、半導体層中に結晶欠陥を生じさせる大 きな要因となっている。このGaN系半導体の結晶欠陥 の問題に関しては、結晶欠陥の少ないGaN系半導体で は発光効率が高くなる傾向があることが実験的に確認さ れており、また、理論計算により、電子移動度はキャリ アが少ないときには結晶欠陥によって規定されることが 指摘されている。このため、近年、GaN系半導体の結

晶欠陥の低減化方法が模索されてきている。特に、GaN系半導体レーザの長寿命化には、GaN系半導体の結晶欠陥の低減が必須とされている。

【0004】ここで、GaN系半導体の結晶欠陥低減の ための従来の方策について、GaNを例にとって説明す る。GaNの結晶欠陥低減のための第1の方策は、基板 とGaN層との間に低温成長によるGaNやA1Nから なるバッファ層を挿入することである(例えば、Appl.P hys.Lett.,48(1986)353 \ Jpn.J.Appl.Phys.,30(1991)L 1705)。この方法は、例えば、c面サファイア基板上に GaNバッファ層を低温成長させ、この上部に半導体層 を成長させる際にこれを結晶化させ、このバッファ層上 に成長させる半導体層の品質を向上させるものである。 【0005】しかしながら、この第1の方策を用いた場 合であっても、低減できる欠陥の密度には限界があり、 欠陥 (特に貫通転位) 密度は10°~10°cm²とな っている。そこで、GaNの結晶欠陥低減のための第2 の方策として、他のIII-V族化合物半導体の成長に おいて用いられているような選択成長技術(例えば、Jp n.J.Appl.Phys.,28(1989)L337) を用いることが提案さ れている。この方法では、c面サファイア基板またはS iC基板上にあらかじめ単結晶のGaN層を形成してお き、その上にSiO、膜やSiN膜からなる成長マスク を形成した状態で2回目のGaNの成長を行う。この場 合、この成長マスクで覆われていない開口部のGaN層 上に成長したGaN結晶が横方向に(成長マスク上に) 延びてゆくとき、下地から引き継がれる貫通欠陥は成長 マスクによって阻止されるので、成長マスク上に成長し たGaN層はより低結晶欠陥密度の高品質な結晶とな

【0006】上述のGaNの選択成長技術についてより 詳細に説明する。すなわち、この技術では、図14に示 すように、まず、c面サファイア基板101上に例えば 500~600℃程度の低温で厚さが例えば20~30 nmのアモルファス状のGaNバッファ層を成長させた 後、基板温度を1000℃程度まで上昇させてこのGa Nバッファ層を固相エピタキシャル成長により結晶化さ せ、結晶粒の方位がそろった多結晶のGaN層を形成す る。そして、この多結晶GaN層上にGaNをある程度 厚く(典型的には3 µm程度)成長させると、積層欠陥 密度が10°cm²程度の単結晶のGaN層102が得 られる。次に、このGaN層102上にSiOi膜など からなるストライプ形状の成長マスク103を形成し、 1000℃程度の温度で有機金属化学気相成長(MOC VD) 法やハイドライド気相エピタキシャル成長 (HV PE) 法によりGaNを成長させる。すると、成長マス クで覆われていない開口部のGaN層102上に成長し たGaNは横方向成長によって成長マスク103上に広 がってゆき、GaNをある程度の厚さ成長させると、成 長マスク103の各開口部から横方向成長したGaN結

晶同士が合体して連続的な単結晶のGaN層104が成長する。このとき、図15に示すように、成長マスク103上のGaN層104のみならず、成長マスク103の開口部上のGaN層104の貫通転位も横方向に曲がって、GaN層104全体としての結晶欠陥が低減する。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述の従来の選択成長技術は、GaNの結晶欠陥低減には有効であるものの、図16に示すように、成長マスク103の各開口部から横方向成長してきたGaN層104同士が、成長マスク103上のほぼ中央部において合体する際に、三角形状の断面形状を有する空洞(ボイド)104aが成長マスク103の延長方向に沿って発生するという問題がある。このような空洞104aの存在するGaN層104上に、例えば、レーザ構造を形成する半導体層を成長させてGaN系半導体レーザを製造した場合、電流通路となるストライプ部が空洞104aの発生している領域上に形成されていると、通電時にこの空洞104aが原因となって短絡が発生し、素子の信頼性が著しく低下するという問題があった。

【0008】そこで、上述のような空洞104aに起因する短絡の発生を防ぐために、従来のGaN系半導体レーザの製造方法においては、電流通路となるストライプ部をこの空洞104aが発生する成長マスク103の中央付近からずらして形成するようなことが行われている(例えばJpn.J.App1.Phys.,36(1997)L1568、日本学術振興会短波長光デバイス第162委員会第10回研究会資料p.18)。しかしながら、この場合、ストライプ部の延びる方向およびストライプ部の形成位置などを任意に設定することができず、デバイス設計が制約されるという問題がある。

【0009】したがって、この発明の目的は、窒化物系 IIIーV族化合物半導体を成長マスクを用いて選択成 長させる場合に、空洞の発生を抑制しつつ高品質の窒化 物系IIIーV族化合物半導体を成長させることがで き、半導体装置または半導体装置製造用基板の製造に適 用した場合に、信頼性が高く、設計の自由度の高い半導 体装置を製造することができる窒化物系IIIーV族化 合物半導体の成長方法を提供することにある。

【0010】この発明の他の目的は、成長マスクを用いて選択成長させた窒化物系III-V族化合物半導体層を有する場合であっても、高い信頼性および高い設計の自由度を実現することができる半導体装置を提供することにある。

[0011]

【課題を解決するための手段】本発明者は、従来技術が 有する上述の課題を解決すべく、鋭意実験、検討を行っ たところ、従来技術において、成長マスク103を用い てGaN層104を選択成長させた場合に、成長マスク 103の上部におけるGaN層104に空洞104aが発生する理由は、GaN層104の成長条件に対して成長マスク103の幅、特に、成長マスク103の上端の幅が最適化されていないこと、具体的には、成長マスク103の上端の幅が最適値より大きいことにあることを見いだした。特に、従来技術においては、成長マスク幅は、その下端の幅(あるいはパターニングに用いるエッチングマスクの幅)で規定されているのがほとんどで、成長マスクの上端の幅を最適化することで、空洞の発生を抑制するようなことは行われていなかった。以下、本発明者が課題を解決する手段を案出する契機となった実験について説明する。

【0012】図1に、成長マスクの上端の幅を変えてG a N層を選択成長させ、得られたGaN層における空洞 の有無を調べた結果を示す。図1においては、GaN層 に空洞が発生しなかった場合「0」をプロットし、空洞 が発生した場合「1」をプロットした。GaN層の成長 においては、III族元素であるGaの原料としてはト リメチルガリウム (TMG) を、V族元素であるNの原 料としてはアンモニア (NH₃) を用い、キャリアガス としては水素 (H_2) と窒素 (N_2) との混合ガスを用 いた。実験に用いた試料は具体的に次のようにして作製 した。図2に示すように、まず、c面サファイア基板1 上にMOCVD法によりGaN層2を成長させる。この GaN層2は、まず、基板温度を500℃としてc面サ ファイア基板1上に厚さ30nmのGaN層 (バッファ 層)を低温成長させた後、基板温度を1000℃程度ま で上昇させてこの低温成長によるGaN層上に単結晶の GaN層を成長させることにより形成する。次に、この GaN層2上に化学気相成長 (CVD) 法によりSiO ₂膜3を形成する。次に、このSiО₂膜3をリソグラ フィ法およびエッチング法によりc面サファイア基板 1 の〈1-100〉方向に延在するストライプ形状にパタ ーニングし、成長マスクを形成する。この際、試料毎に 成長マスクとしての SiO_2 膜3の上端の幅 W_1 を変化 させた。なお、 SiO_2 膜3の開口部の幅は8.0 μ m で一定とした。次に、成長マスクとしてのSiO₂膜3 が形成されたGaNバッファ層2上に、MOCVD法に より成長温度を1000℃にして厚さ10.0nmのG aN層4を成長させる。このとき、原料ガスのうち、T MGの流量は12cc/minとし、NH3の流量は4 1/minとした。また、キャリアガスについては、H , ガスとN, ガスとの合計の流量に対するH₂ ガスの流 量の比 ([H₂ ガスの流量] / ([H₂ ガスの流量] + [N, ガスの流量]) は50%とした。

【0013】図1より、 SiO_2 膜3の上端の幅 W_1 が 4.8 μ mより大きい場合は、GaN 層4 中に空洞が発生しているのに対して、 SiO_2 膜3 の上端の幅 W_1 が 4.8 μ m以下の場合は、GaN 層4 中に空洞が発生していないことがわかる。すなわち、この場合、空洞を発

生させずにGaN層4を選択成長させることが可能な SiO_2 膜3の上端の幅 W_1 の上限は、4. 8 μ mであることがわかる。

【0014】一方、別に行った実験によれば、空洞を発生させずにGaNB4を選択成長させることが可能な SiO_2 膜3の上端の幅 W_1 の上限値は、成長雰囲気中の H_2 ガスと N_2 ガスとの流量の比により変化することが確認されている。図3に、GaNB4の成長時における H_2 ガスと N_2 ガスとの合計の流量に対する H_2 ガスの流量] / ($[H_2$ ガスの流量] + ($[N_2$ ガスの流量])) を35.7%として、上述と同様な実験を行ったときの結果を示す。この場合、図3より、 SiO_2 膜3の上端の幅 W_1 が5.8 μ mより大きい場合にGaNB4中に空洞が発生し、 SiO_2 膜3の上端の幅 W_1 が5.8 μ m以下の場合にGaNB4中に空洞が発生しないことがわかり、図1に示す実験結果と比較して、 SiO_2 膜3の上端の幅 W_1 の上限値が変化していることがわかる。

【0015】ここで、H2ガスとN2ガスとの合計の流 量に対するH2ガスの流量の比によって、空洞を発生さ せずにGaN層4を選択成長させることが可能なSiO $_2$ 膜3の上端の幅 W_1 の上限値がどの様に変化するかに ついて、図4を参照して説明する。図4中、破線aは、 実験結果に基づいて求めたSi〇₂ 膜3の上端の幅W₁ の上限値を示す。図4より、H2ガスが0%の場合、S iO_2 膜3のマスクの上端の幅 W_1 が8.5 μ m以下の 領域でGaN層4中の空洞の発生が抑制され、H2ガス が100%の場合、SiO2膜3のマスクの上端の幅W 」が1.5μm以下の領域でGaN層4中の空洞の発生 が抑制されることがわかる。すなわち、GaN層4の成 長時におけるH2ガスとN2ガスとの合計の流量に対す るH₂ ガスの流量の比をある値に設定したとき、SiO , 膜3の上端の幅W, は図4中破線aの下側の領域の範 囲内に設定すれば (W, を所定値以下に設定すれば)、 空洞の発生を抑制しつつGaN層4を成長させることが 可能となる。

【0016】また、図4より、例えば、SiO₂膜3の上端の幅 W_1 を4.8 μ mとした場合は、 H_2 ガスの比が50%以下のときに、空洞を発生させずにGaN層4を成長させることが可能であるが、SiO₂膜3の上端の幅 W_1 をさらに狭くした場合、例えばSiO₂膜3の上端の幅 W_1 を3.0 μ mとした場合は、 H_2 ガスの比を80%にしてもGaN層4には空洞が発生しない。したがって、成長条件に対する許容度を大きくする観点から、SiO₂膜3の上端の幅 W_1 は小さくした方が良いと言える。特に、一般に、 H_2 ガスの比が高いほど、GaN層4が横方向成長する際の成長速度が速い傾向にあるので、空洞の発生を抑制しつつ選択成長に要する時間の短縮を図る場合には、成長マスクの上端の幅 W_1 は小さいほうが好ましい。実際には、 SiO_2 膜3の上端の

幅Wiは、GaN層4の成長条件に応じてそのときの上限値以下に設定すればよい。

【0017】さらに、別に行った実験によれば、空洞を発生させずにGaN層4を選択成長させることが可能なSiO:膜3の上端の幅Wiの上限値は、SiO:膜3の形状(断面形状)に依存せず、SiO:膜3の断面形状が順テーパー状であっても逆テーパー状であっても、成長条件が同一ならば、SiO:膜3の上端の幅Wiの上限値はほとんど変化しないことが確認されている。

【0018】以上は、c面サファイア基板上に成長させた GaN層の上に、 SiO_1 膜をマスクとして GaN 層を選択成長させる場合についてであるが、より一般的に 基板 (基板上に半導体層が成長されたものを含む)の上 に、成長マスクを用いて窒化物系 III-V族化合物半 導体を選択成長させる場合に同様なことが成立する。

【0019】この発明は、本発明者による以上のような 検討に基づいて案出されたものである。

【0020】すなわち、上記目的を達成するために、この発明の第1の発明は、基板上に成長マスクを形成した状態で基板上に窒化物系 III-V族化合物半導体を成長させるようにした窒化物系 III-V族化合物半導体の成長方法において、成長マスクの上端の幅を 4.8μ m以下にしたことを特徴とするものである。

【0021】この発明の第2の発明は、基板上に成長マスクを形成した状態で基板上に成長させた窒化物系II I-V族化合物半導体層を有する半導体装置において、成長マスクの上端の幅が4.8 μ m以下であることを特徴とする半導体装置。

【0022】この発明において、成長マスクの材料としては、典型的には、誘電体または絶縁体、具体的には例えば酸化シリコン(SiO:)または窒化シリコン(SiN)が用いられる。また、この成長マスクは、酸化シリコン膜と窒化シリコン膜との積層膜からなるものであってもよい。この場合、少なくともその積層膜の最上層が窒化シリコン膜であることが好ましい。また、成長マスクの材料としては、場合によっては金属を用いてもよい。また、基板としては、サファイア基板、SiC基板、スピネル基板、ZnO基板またはこれらの上に半導体層(好適には窒化物系IIIーV族化合物半導体層)が成長されたものなどが用いられる。

【0023】この発明において、窒化物系IIIーV族化合物半導体は、Ga、Al、In、BおよびTlからなる群より選ばれた少なくとも一種類のIII族元素と、少なくともNを含み、場合によってはさらにAsまたはPを含むV族元素とからなる。この窒化物系IIIーV族化合物半導体の具体例を挙げると、GaN、AlGaInN、InNなどである。

【0024】この発明において、窒化物系III-V族 化合物半導体の成長方法としては、典型的には、常圧ま たは減圧による有機金属化学気相成長法、ハイドライド 気相エピタキシャル成長法、分子線エピタキシー法など が用いられる。

【0025】この発明において、成長マスクは、上端の 幅と下端の幅とがほぼ等しくてもよいし、上端の幅が下 端の幅より小さくてもよいし、上端の幅が下端の幅より 大きくてもよい。ここで、選択成長を行う場合、成長マ スク上の窒化物系III-V族化合物半導体の成長層に は貫通転位が形成されず、したがって、積層欠陥密度を 低減する観点からは成長マスクの下端の幅は大きい方が 良い。一方で、空洞発生の抑制には成長マスクの上端の 幅は小さい方が良い。以上の理由により、成長マスクの 上端の幅が下端の幅より小さい場合は、成長マスクの設 計に自由度を持たせるために、上端の幅をW 、下端の 幅をW1としたとき、下端の幅に対する上端の幅の比W 1/W1は、例えば0以上0.8以下に選ばれ、好適に は0以上0.5以下に選ばれる。また、成長マスクの上 端の幅が下端の幅より大きい場合は、下端の幅に対する 上端の幅の比W1/W1は1より大きく、好適には1. 5以上である(ただし、W₁ > 0)。この場合、成長マ スクの下端の幅は1μm以上とすることが好ましく、さ らには、2µm以上とすることがより好ましい。現実的 には、この比W1/W1の上限は8程度である。なお、 この成長マスクの断面形状は任意に設定することが可能

【0026】上述のように構成されたこの発明においては、基板上に成長マスクを形成した状態で基板上に窒化物系 III-V族化合物半導体を成長させる場合に、成長マスクの上端の幅を 4.8μ m以下と最適化していることにより、空洞の発生を抑制しつつ高品質な窒化物系 III-V族化合物半導体を成長させることができる。【0027】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施形態について図面を参照しながら説明する。なお、実施形態の全図において、同一または対応する部分には同一の符号を付す。

【0028】まず、この発明の第1の実施形態による G a N層の成長方法について説明する。図5は、この第1の実施形態による G a N層の成長方法を示す。

【0029】この第1の実施形態においては、図5 A に示すように、例えば。面のサファイア基板 1 上に例えば $500\sim600$ ℃程度の低温で厚さが例えば $20\sim30$ nmのアモルファス状のGaNバッファ層を成長させた後、基板温度を1000 ℃程度まで上昇させてこのGaNバッファ層を固相エピタキシャル成長により結晶化させ、結晶粒の方位がそろった多結晶のGaN 層を形成する。そして、この多結晶GaN 層上にGaN をある程度厚く(典型的には 3μ m程度)成長させると、積層欠陥密度が 10^{16} cm $^{-1}$ 程度の単結晶のGaN 層 2 が得られる。

【0030】次に、例えばフッ酸を含む水溶液を用いて 表面処理を行うことにより、GaN層2上の汚れや酸化 膜を除去する。次に、図5Bに示すように、GaN層2 上に所定の成膜技術により所定の厚さのSiО。膜3を 形成する。このSiO2膜3の形成には、例えばCVD 法、蒸着法、スパッタリング法などを用いることが可能 であるが、その中でもCVD法を用いることが好まし い。次に、このSiO2膜3をリソグラフィ法およびエ - ッチング法により、例えばc面サファイア基板1の〈1 1-20〉方向に延びるストライプ形状にパターニング し、成長マスクを形成する。このSi〇。膜3のパター ニングは、例えばRIE法やフッ酸を含む水溶液を用い たウエットエッチング法により行う。ここでは、このS i O, 膜3をパターニングする際に、マスク部の上端の 幅W,と下端の幅W。とがほぼ等しくなるようにする。 ここで、この成長マスクとしてのSiO2膜3の上端の 幅 W_1 は例えば4.8 μ m以下に選ばれる。具体的に は、このSiO2膜3の上端の幅W」および下端の幅W $_2$ は例えば4.0 μ mとし、このSiO $_2$ 膜3の開口部 の幅 W_3 は例えば2、 0μ mとする。また、このSiO,膜3の厚さは例えば $0.2\mu m$ とする。

【0031】次に、成長マスクとしての SiO_2 膜3が 形成されたc 面サファイア基板1 をMOCVD 装置内に 導入する。このMOCVD 装置は、例えば、石英もしく はステンレスからなる中空の反応管を備えている。c 面 サファイア基板1 は、この反応管内に載置する。次に、 この反応管内に、原料ガスとして例えばトリメチルガリ ウム(TMG)およびアンモニア(NH_3)を供給する と共に、基板温度を例えば500 で以上1200 で以下 の所定の成長温度にし、MOCVD 法によりGaN の成 長させる。このとき、キャリアガスとしては、例えば H_2 と N_2 と OR_2 と OR_3 との混合ガスを用いる。

【0032】この際、GaNの成長速度が望ましくは1

 $0 \mu m/h$ 以下となるように原料の供給量を調整し、また、キャリアガスについては、 H_2 ガスと N_2 ガスとの合計の流量に対する H_2 ガスの流量の比($[H_2$ ガスの流量] /($[H_2$ ガスの流量] + $[N_2$ ガスの流量]))が例えば50%以下となるように、それぞれの供給量を調整する。また、成長温度を500%以上1200%以下とするのは、500%以下の低温では基板上に供給された原料に対して、十分なマイグレーションエネルギーが与えれず、良質なGaNを成長させることができず、一方、1200%以上の高温では原料の付着係数が低下しすぎて十分な成長速度が実現できないことや、反応管の安全性に問題が生じるからである。ここで

【0033】反応管内の基板温度が上述の成長温度となるまで加熱した後、その状態を1分以上、例えば1時間以上保持する。これにより、基板上でGaNの選択成長が起こり、図5Cに示すように、良質な結晶性を持つ単

は、この成長温度を1000℃とする。

結晶のGaN層4が形成される。成長の初期において は、GaNの結晶核がSiO。膜3の開口部におけるG aN層2の表面に選択的に生成し、時間の経過と共に各 結晶核が成長し、一定時間経過後には合体し、SiO2 膜3の開口部におけるGaN層2上にほぼ単結晶のGa N層 4 が成長する。さらに時間が経過すると、GaN層 4の表面がSiO2膜3の表面とほぼ同一の高さにな る。さらに成長を続けると、GaN層4は厚さを増しな がらSi〇。膜3の幅方向への横方向成長によりSi〇 ,膜3上にも成長してゆく。GaN層4の成長がさらに 進むと、SiO2膜3の各開口部から横方向成長したG aN層4同士がそれらの側面で合体する。GaN層4の 厚さが所定の厚さになった時点で、図5℃に示すよう に、表面が平坦な単結晶のGaN層4が連続膜として得 られる。ここでは、このGaN層4を例えば10.0μ m程度成長させる。

【0035】次に、この発明の第2の実施形態によるGaN層の成長方法について説明する。

【0036】この第2の実施形態においては、GaN層 2上に形成したSiO₂膜3をストライプ形状にパター ニングして成長マスクを形成する際に、図6Aに示すよ うに、SiO₂膜3をテーパーエッチングし、マスク部 における SiO_2 膜3の上端の幅 W_1 が下端の幅 W_2 よ り小さい、順テーパー状の断面形状を有する成長マスク を形成する。ここでは、所定のエッチング技法により、 Si〇。膜3の側面が内側に湾曲したテーパー形状とな るように、このSiО₂膜3をパターニングする。この 場合においても、 SiO_2 膜3の上端の幅 W_1 は4.8 μm以下とする。また、高い積層欠陥密度の低減効果と 高い空洞発生抑制効果が得られるように成長マスクの設 計に自由度を持たせる観点から、SiO2膜3の下端の 幅W,に対する上端の幅W,の比W,/W,は、例えば 0以上0.8以下、好適には0以上0.5以下とする。 具体的には、SiO₂膜3の上端の幅W₁を4.0μm とし、下端の幅 W_2 を8. $0 \mu m$ とし、開口部の幅 W_3

を4. 0μ mとする。また、SiO 膜3の厚さは1. 0μ mとする。

【0037】次に、図6Bに示すように、第1の実施形態におけると同様に、GaN 層2 上に成長マスクとしての SiO_1 膜3 を形成した状態でGaN 層4 を成長させる。その他のことは、第1 の実施形態と同様であるので、説明を省略する。

【0038】この第2の実施形態によっても、第1の実施形態と同様な利点を得ることができる。

【0039】次に、この発明の第3の実施形態によるGaN層の成長方法について説明する。

【0040】この第3の実施形態においては、図7Aに示すように、GaN層2上に形成したSiOi膜3をストライプ形状にパターニングする際に、第2の実施形態におけると同様のテーパーエッチングを行い、この際、マスク部におけるSiOi膜3の両側の側面が、その上端のほぼ中央部で交差するまでエッチングすることにより、上面に平坦部のほとんど無い、すなわち、上端の幅Wiがほぼ0の成長マスクを形成する。具体的には、SiOi膜3の上端の幅Wiを0とし、下端の幅Wiを8.0 μ mとし、開口部の幅Wiを4.0 μ mとする。また、SiOi膜3の厚さは1.0 μ mとする。

【0041】次に、図7Bに示すように、第1の実施形態におけると同様に、GaN 層2上に成長マスクとしてのSiO, 膜3を形成した状態でGaN 層4 を成長させる。その他のことは、第1の実施形態と同様であるので、説明を省略する。

【0042】この第3の実施形態によっても、第1の実施形態と同様な利点を得ることができる。なお、この第3の実施形態においては、成長マスクとしてのSiO1 膜3の上端の幅 W_1 がほぼ0であることにより、空洞発生の抑制効果は、第1の実施形態より高い。

【0043】次に、この発明の第4の実施形態によるGaN層の成長方法について説明する。

【0044】この第4の実施形態においては、GaN層 2上に形成したSiO₁膜3をストライプ形状にパター ニングして成長マスクを形成する際に、図8Aに示すよ うに、SiO,膜3をテーパーエッチングし、マスク部 におけるSi〇、膜3の上端の幅W、が下端の幅W、よ り小さい、順テーパー状の断面形状を有する成長マスク を形成する。ここでは、所定のエッチング技法により、 Si〇₁膜3の側面がほぼ平面状の(平坦な)テーパー 形状となるように、このSiО₁膜3をパターニングす る。この場合においても、SiOι膜3の上端の幅Wi は4.8μm以下とする。また、高い積層欠陥密度の低 減効果と高い空洞発生抑制効果が得られるように成長マ スクの設計に自由度を持たせる観点から、SiO 膜3 の下端の幅W」に対する上端の幅W」の比W」/W 1は、例えば0以上0.8以下、好適には0以上0.5 以下とする。具体的には、SiO:膜3の上端の幅Wi

【0045】次に、図8Bに示すように、第1の実施形態におけると同様に、GaN層2上に成長マスクとしてのSiO1 膜3を形成した状態でGaN層4を成長させる。その他のことは、第1の実施形態と同様であるので、説明を省略する。

【0046】この第4の実施形態によっても、第1の実施形態と同様な利点を得ることができる。

【0047】次に、この発明の第5の実施形態によるGaN層の成長方法について説明する。

【0048】この第5の実施形態においては、 $GaN \Bar{B}$ 2上に形成した SiO_1 膜 3ex 8ex 8ex

【0049】次に、図9Bに示すように、第1の実施形態におけると同様に、GaN層2上に成長マスクとしてのSiO $_1$ 膜3を形成した状態でGaN層4を成長させる。その他のことは、第1の実施形態と同様であるので、説明を省略する。

【0050】この第5の実施形態によっても、第1の実施形態と同様な利点を得ることができる。なお、この第5の実施形態においては、成長マスクとしてのSiO1 膜3の上端の幅W1 がほぼ0であることにより、空洞発生の抑制効果は、第1の実施形態より高い。

【0051】次に、この発明の第6の実施形態による GaN層の成長方法について説明する。

【0052】この第6の実施形態においては、GaN層2上に形成した SiO_1 膜3をストライプ形状にパターニングして成長マスクを形成する際に、図10Aに示すように、 SiO_1 膜3を逆テーパーエッチングし、マスク部における SiO_1 膜3の上端の幅 W_1 が下端の幅 W_2 が下端の幅 W_3 が下端の幅 W_4 が下端の幅 W_3 が下端の幅 W_4 とり大きい、逆テーパー状の断面形状を有する成長マスクを形成する。この場合においても、 SiO_1 膜3の下端の幅 W_1 は4. 8 μ m以下とする。この場合、 SiO_1 膜3 の下端の幅 W_1 は1 より大きく、好適には1. 5 以上である。また、この場合、 SiO_1 膜3 の下端の幅 W_1 は0 より大きくし、好適には1 μ m以上、より好適には2 μ m以上とする。具体的には、 SiO_1 膜3 の上端の幅 V_1 を4. 0 μ mとし、1 に

部の幅 W_3 を6.0 μ mとする。また、 SiO_2 膜3の厚さは1.0 μ mとする。

【0053】次に、図10Bに示すように、第1の実施 形態におけると同様に、GaN層2上に成長マスクとし ての SiO_2 膜3を形成した状態でGaN層4を成長させる。その他のことは、第1の実施形態と同様であるの で、説明を省略する。

【0054】ここで、図11に、この逆テーパー状の断 面形状を有する成長マスクを用いた場合の欠陥の伝搬の 様子を示す。図11に示すように、成長の初期において は、SiO₂膜3の開口部におけるGaN層2上に選択 的にGaN層4が成長してゆくわけであるが、この場 合、GaN層4の表面がSiO₂膜3の表面とほぼ同一 の高さになると (SiO₂ 膜3の開口部がGaN膜4で 埋められると)、GaN層4を平坦な表面に成長させる のと等価となる。さらに成長を続けると、GaN層4は 厚さを増しながらSiO₂膜3の幅方向への横方向成長 によりSiO₂ 膜3上にも成長してゆき、SiO₂ 膜3 の各開口部から横方向成長したGaN層4同士がそれら の側面で合体する。GaN層4の厚さが所定の厚さにな った時点で、表面が平坦な単結晶のGaN層4が連続膜 として得られる。このとき、通常の成長マスクでは、G aN層の貫通転位が横方向に曲がることにより、成長マ スク上に横方向成長したGaN層にも貫通転位が引き継 がれている (図15参照)が、逆テーパー状の成長マス クを用いた場合は、GaN層4の貫通転位がSiO₂膜 3の側面によって阻止されるため、SiO₂膜3上に横 方向成長したGaN層4には貫通転位が引き継がれない (横方向の結晶欠陥が低減される)という利点がある。 また、この場合、SiO₂膜3の下端の幅W₂に対する 上端の幅W₁の比W₁/W₂が大きいほど、SiO₂膜 3の開口部において下地からの貫通転位がSiO₂膜3 の側面で阻止される割合が高くなる。この観点から、S iO₂膜3の下端の幅W₂に対する上端の幅W₁の比W 1/W₂を、好適には1.5以上、より好適には1.7 以上とすることが望ましいと言える。

【0055】この第6の実施形態によっても、第1の実 施形態と同様な利点を得ることができる。

【0056】次に、この発明の第7の実施形態によるGaN系半導体レーザの製造方法について説明する。図12にこの製造方法を示す。このGaN系半導体レーザは、SCH (Separate Confinement Heterostructure) 構造を有するものである。

【0057】この第7の実施形態においては、図12に示すように、まず、第1~第6の実施形態と同様な方法により、c面サファイア基板1上にGaN層2を成長させ、このGaN層2上に成長マスクとしてのSiO₂膜3を形成し、その上にMOCVD法により表面が平坦で低結晶欠陥密度のGaN層4を連続膜として成長させた後、引き続いてMOCVD法により、このGaN層4の

上にn型GaNコンタクト層5、n型A1GaNクラッ ド層6、n型GaN光導波層7、例えばGai-x Inx N/Gai-v Inv N多重量子井戸構造の活性層8、p 型GaN光導波層9、p型AlGaNクラッド層10お よびp型GaNコンタクト層11を順次成長させる。こ のとき、これらの層の下地となるGaN層4が低結晶欠 陥密度の高品質な単結晶であることから、これらの層も また低結晶欠陥密度の高品質の単結晶となる。ここで、 Inを含まない層であるn型GaNコンタクト層5、n. 型AlGaNクラッド層6、n型GaN光導波層7、p 型GaN光導波層9、p型AlGaNクラッド層10お よびp型GaNコンタクト層11の成長温度は例えば1 000℃程度とし、Inを含む層であるGa₁₋, In, N/Ga_{1-v} In_vN多重量子井戸構造の活性層8の成 長温度は例えば700~800℃とする。n型AlGa Nクラッド層6およびp型AlGaNクラッド層10の III族元素の組成は、例えばAlが10%、Gaが9 0%である。

【0058】ここで、これらの層の厚さの一例を挙げると、n型GaNコンタクト層 5は 3μ m、n型AlGaNクラッド層 6は 0.5μ m、n型GaN光導波層 7は 0.1μ m、p型GaN光導波層 9は 0.1μ m、p型GaN光導波層 9は 0.1μ m、p型AlGaNクラッド層 10は 0.5μ m、p型GaNコンタクト層 11は 0.5μ mとする。また、n型GaNコンタクト層 5、n型AlGaNクラッド層 6およびn型GaN光導波層 7にはドナーとして例えばSiをドープし、p型GaN光導波層 9、p型AlGaNクラッド層 10およびp型GaNコンタクト層 11にはアクセプタとして例えばMgをドープする。

【0059】この後、これらの層にドープされたドナーおよびアクセプタの電気的活性化、特に、p型GaN光導波層9、p型AlGaNクラッド層10およびp型GaNコンタクト層11にドープされたアクセプタの電気的活性化のための熱処理を行う。

【0060】次に、p型GaNコンタクト層11上に、所定幅のストライプ形状のレジストパターン(図示せず)を形成した後、このレジストパターンをマスクとして、例えばRIE法によりn型GaNコンタクト層5の厚さ方向の途中の深さまでエッチングすることにより、n型GaNコンタクト層5の上層部、n型A1GaNクラッド層6、n型GaN光導波層7、活性層8、p型GaN光導波層9、p型A1GaNクラッド層10およびp型GaNコンタクト層11をストライプ状にパターニングする。

【0061】次に、エッチングに用いたレジストパターンを除去した後、p型GaNコンタクト層11上に例えばNi/Au膜やNi/Pt/Au膜などからなるp側電極12を形成すると共に、エッチングされた部分のn型GaNコンタクト層5上に例えばTi/A1膜からなるn側電極13を形成する。

【0062】この後、上述のようにしてレーザ構造が形成されたc面サファイア基板1をストライプ部の延在する方向に垂直な方向に沿ってバー状に劈開したり、ドライエッチングしたりすることにより両共振器端面を形成する。次に、このバーをダイシングやスクライブなどにより分離してチップ化する。以上により、目的とするSCH構造のGaN系半導体レーザが製造される。

【0063】この第7の実施形態によれば、レーザ構造を形成する半導体層の下地となるGaN層4を成長させる際に、この発明の第1~第6の実施形態によるGaN層の成長方法を用いていることにより、通電時に短絡の原因となる空洞の殆ど無い良質なGaN層4が得られている。これにより、通電時の短絡を防止することができるので、信頼性の高いGaN系半導体レーザを得ることができる。

【0064】また、このようにGaN層4中における空 洞の発生を抑制することで通電時の短絡を防止すること ができることから、従来のように、空洞発生領域を避け て電流通路となるストライプ部を形成するようなことを 行わなくてよい。言い換えれば、ストライプ部は、成長 マスクとしてのSiO₁膜3の延長方向とは独立に、任 意の方向に形成することができ、したがって、共振器端 面も任意の方向に形成することができる。すなわち、例 えば劈開により共振器端面を形成する際に、最適な方 向、例えば〈11-20〉方向が有れば、その方向に共 振器端面が形成されるように、ストライプ部を形成する 方位を決定できるようになる。また、ストライプ部の形 成位置もSiO,膜3の形成位置とは独立に設定するこ とができる。このように、この第7の実施形態によれ ば、レーザ構造を形成する半導体層の下地となるGaN 層4において空洞の発生が抑制されていることにより、 GaN系半導体レーザの設計の自由度が向上するという 利点を得ることもできる。

【0065】以上この発明の実施形態について具体的に 説明したが、この発明は、上述の実施形態に限定される ものではなく、この発明の技術的思想に基づく各種の変 形が可能である。

【0066】例えば、上述の第1~第7の実施形態において挙げた数値、構造、材料、基板、原料、プロセスなどはあくまで例にすぎず、必要に応じて、これらと異なる数値、構造、材料、基板、原料、プロセスなどを用いてもよい。

【0067】具体的には、上述の第1~第7の実施形態においては、成長マスクとしてのストライプ形状のSiO፣膜3の延在する方向をc面サファイア基板1の〈11~20〉方向に設定しているが、このストライプ形状のSiO፣膜3の延びる方向は〈1~100〉方向に設定してもよい。また、SiO፣膜3の断面形状に関しても、第1~第7の実施形態において例示した以外の形状としてもよい。一例を挙げると、例えば、図13に示す

ように、SiO、膜3の上面を全て曲面により構成してもよい。この場合、SiO、膜3の上面が全て曲面により構成され上面に平坦部が存在しないことにより、すなわち、SiO、膜3の上端の幅Wiが0であることにより、空洞発生の抑制効果は第1の実施形態より高い。【0068】また、上述の第1~第7の実施形態においては、基板としてc面サファイア基板を用いているが、必要に応じて、SiC基板、スピネル基板、ZnO基板などを用いてもよい。また、成長方法としては、MOCVD法以外に、HVPE法、MBE法などを用いてもよ

【0069】また、上述の第1~第7の実施形態においては、成長マスクとしてSiOi膜3を用いているが、これは、SiOi膜3に代えてSiN膜を用いてもよい。また、この成長マスクとしては、SiOi膜とSiN膜との積層構造を有するものを用いてもよい。なお、この場合、積層構造の最上層はSiN膜とすることが好ましい。また、成長マスクは、基板上に直接形成してもよい。

【0070】さらに、上述の第7の実施形態においては、この発明をGaN系半導体レーザの製造に適用した場合に説明したが、この発明は、GaN系発光ダイオードは勿論、GaN系FETなどGaN系電子走行素子の製造に適用してもよい。

[0071]

Ü١٥

【発明の効果】以上説明したように、この発明の第1の発明によれば、基板上に成長マスクを形成した状態で基板上に窒化物系III-V族化合物半導体を成長させる場合に、成長マスクの上端の幅を4.8μm以下と最適化していることにより、空洞の発生を抑制しつつ高品質な窒化物系III-V族化合物半導体を成長させることができる。これにより、この窒化物系III-V族化合物半導体の成長方法を、半導体装置または半導体装置製造用基板の製造に適用することにより、信頼性の高い半導体装置を製造することができる。

【0072】この発明の第2の発明によれば、基板上に成長マスクを形成した状態で基板上に成長させた窒化物系 III-V族化合物半導体層を有する場合であっても、成長マスクの上端の幅が 4.8μ m以下であることにより、その窒化物系 III-V族化合物半導体層に空洞がほとんど存在しないことにより、信頼性が高く、かつ、設計の自由度の高い半導体装置を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 成長マスクの上端の幅を変えてGaN層を選択成長させ、得られたGaN層における空洞の有無を調べた結果を示す略線図である。

【図2】 図1に示す実験に用いた試料を示す断面図および平面図である。

【図3】 図1に示す実験と異なる成長条件で、成長マ

スクの上端の幅を変えてGaN層を選択成長させ、得られたGaN層における空洞の有無を調べた結果を示す略線図である。

【図4】 $GaN層の成長時のH_2$ ガスと N_2 ガスとの合計の流量に対する H_2 ガスの流量の比の変化による、空洞を発生させずにGaN層を選択成長させることが可能な SiO_2 膜の上端の幅の上限値の変化を説明するための略線図である。

【図5】 この発明の第1の実施形態によるGaN層の成長方法を説明するための断面図である。

【図6】 この発明の第2の実施形態によるGaN層の成長方法を説明するための断面図である。

【図7】 この発明の第3の実施形態によるGaN層の成長方法を説明するための断面図である。

【図8】 この発明の第4の実施形態によるGaN層の成長方法を説明するための断面図である。

【図9】 この発明の第5の実施形態によるGaN層の成長方法を説明するための断面図である。

【図10】 この発明の第6の実施形態によるGaN層の成長方法を説明するための断面図である。

【図11】 GaNの選択成長において、逆テーパー状の断面形状を有する成長マスクを用いた場合の欠陥の伝

搬の様子を説明するための断面図である。

【図12】 この発明の第7の実施形態によるGaN系 半導体レーザの製造方法を説明するための断面図であ

【図13】 この発明によるGaN層の成長方法において用いられる成長マスクの断面形状の変形例を示す断面図である。

【図14】 従来技術によるGaN層の成長方法を説明するための断面図である。

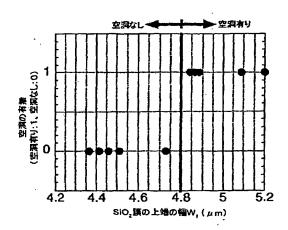
【図15】 GaNの選択成長における欠陥の伝搬の様子を説明するための断面図である。

【図16】 従来技術によるGaN層の成長方法の問題 点を説明するための断面図である。

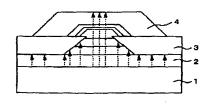
【符号の説明】

1・・・c面サファイア基板、2,4・・・GaN層、3・・・SiO₂ 膜、5・・・n型GaNコンタクト層、6・・・n型AlGaNクラッド層、7・・・n型GaN光導波層、8・・・活性層、9・・・p型GaN光導波層、10・・・p型AlGaNクラッド層、11・・・p型GaNコンタクト層、12・・・p側電極、13・・・n側電極

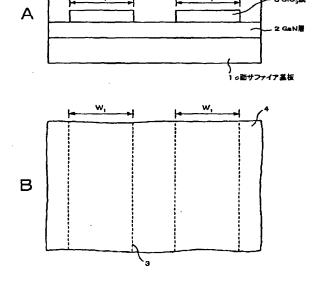
【図1】

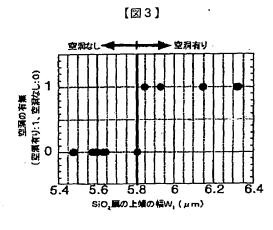


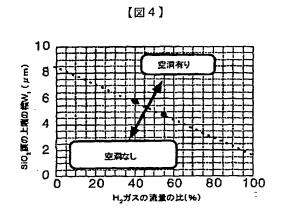
【図11】

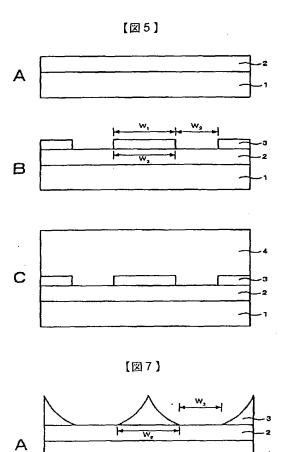


[図2]

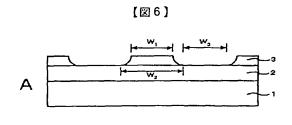


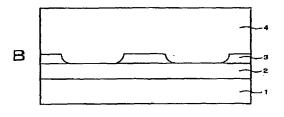


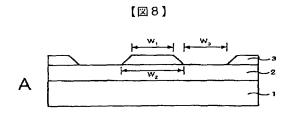


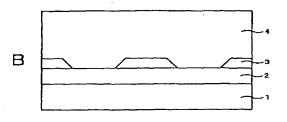


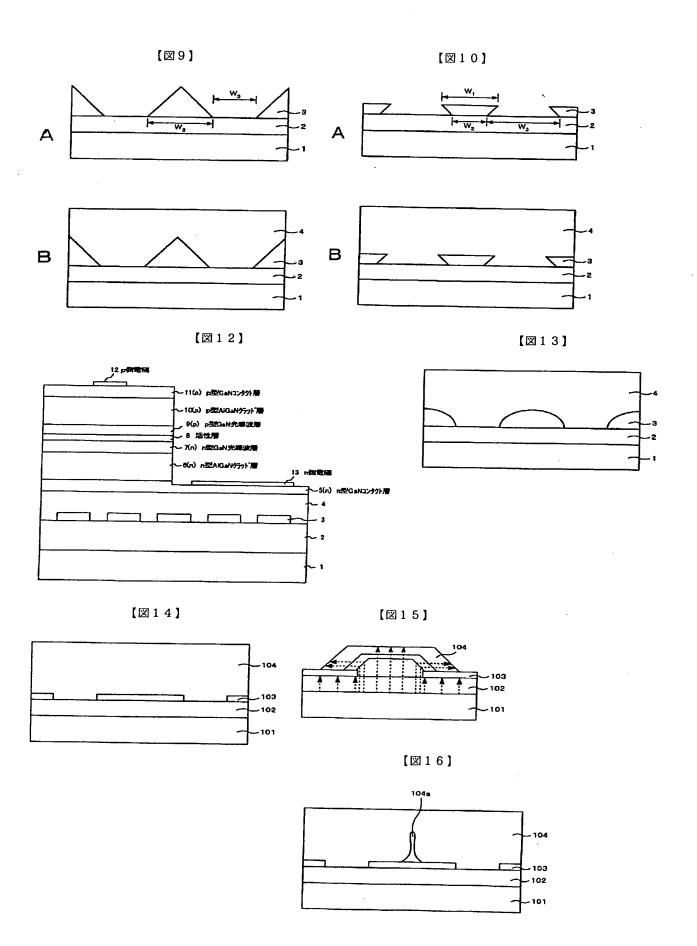
В











フロントページの続き

(72)発明者 朝妻 庸紀

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

一株式会社内

Fターム(参考) 5F041 AA31 CA40 CB02

5F045 AA04 AB09 AB14 AB17 AB18

AB32 AB33 AC08 AC12 AC18

AD09 AD10 AD14 AD15 AD16

AF02 AF09 AF13 AF20 CA10

CA12 DA53 DA55 EE12 EE14

5F073 AA03 AA45 AA61 CA07 CB05

CB07 CB19 CB22 DA05 DA16

DA25 EA29